

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/68245 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 27/198, C07C 51/215, 51/25, 57/145
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02492
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
6. März 2001 (06.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 11 307.9 10. März 2000 (10.03.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEIGUNY, Jens [DE/DE]; Dr.Kausch-Strasse 4a, 67251 Freinsheim (DE). STORCK, Sebastian [DE/DE]; Am oberen Luisenpark 2, 68165 Mannheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, 67487 Maikammer (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HOLLOW CYLINDRICAL CATALYST AND A METHOD FOR PRODUCING A MALEIC ACID ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: HOHLZYLINDERFÖRMIGER KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MALEINSÄUREANHYDRID

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst and a method for producing maleic acid anhydride by means of heterogeneous catalytic gas phase oxidation of a hydrocarbon having at least four carbon atoms with gases that contain oxygen. The catalyst comprises a catalytically active mass containing vanadium, phosphor and oxygen and is provided with an essentially hollow cylindrical structure that is provided with (a) a ratio of the height  $h$  in relation to the diameter of the passing opening  $d_2$  of 1.5 at most and (b) a ratio of the geometric surface  $A_{geo}$  in relation to the geometric volume  $V_{geo}$  of at least  $2 \text{ mm}^{-1}$ .

(57) Zusammenfassung: Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, wobei der Katalysator eine katalytisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfasst, eine im wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur aufweist und die hohlzylinderförmige Struktur (a) ein Verhältnis der Höhe  $h$  zum Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  von höchstens 1.5 und (b) ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  zum geometrischen Volumen  $V_{geo}$  von mindestens  $2 \text{ mm}^{-1}$  aufweist.

WO 01/68245 A1

HOHLZYLINDERFÖRMIGER KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON  
MALEINSÄUREANHYDRID

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse enthaltend  
10 Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfasst und eine im wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur aufweist.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische  
15 Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators.

Maleinsäureanhydrid ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der  
20 Synthese von  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol, welche ihrerseits als Lösungsmittel eingesetzt werden oder beispielsweise zu Polymeren, wie Polytetrahydrofuran oder Polyvinylpyrrolidon weiterverarbeitet werden.

25 Zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen werden im allgemeinen tablettenförmige Katalysatoren, d.h. sogenannte Vollzylinder, eingesetzt, welche Phosphor, Vanadium und Sauerstoff enthaltenden. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise beschrieben  
30 in den US-Patenten 5,275,996 oder 5,641,722.

In T.P. Wellauer et al., Chem. Eng. Sci., Vol. 41, No. 4, 1986, Seite 765 bis 772 wurde bei der Untersuchung der Partialoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid an Phosphor, Vanadium und Sauerstoff enthaltenden Katalysatoren erkannt, daß gegenüber den  
35 üblicherweise industriell eingesetzten 3 mm x 3 mm Tabletten (Durchmesser x Höhe) sogenannte Ringe mit der Geometrie 8 mm x 5 mm x 5 mm (äußerer Durchmesser x Höhe x Durchmesser des inneren Lochs) einen etwa um 65% höheren Wärmeartrag aus dem Katalysatorbett, bezogen auf eine Volumeneinheit, besitzen. Nach den beschriebenen Simulationen kann auch die Ausbeute an Maleinsäureanhydrid durch Einsatz der 5 mm x 8 mm x 5 mm Ringe ("Hohlzylinder") gegenüber 2,5 mm x 2,5 mm Tabletten ("Vollzylinder") um 5  
40 bis 7% erhöht werden.

45

In einer Reihe von Veröffentlichungen zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen ist der Einsatz von Phosphor, Vanadium und Sauerstoff enthaltenden Katalysatoren mit ringförmiger (hohlzy-  
5 linderförmiger) Struktur vorbeschrieben. So sind in US 4,713,464 Ringe der Geometrie 5 mm × 4 mm × 2 mm, in EP-A 0 593 646 Ringe der Geometrie 8 mm × 8 mm × 4 mm, in US 4,795,818 Ringe der Geometrie 6,35 mm × 3,18 mm × 3,18 mm und in US 5,296,436 Ringe der Geometrie 4,763 mm × 4,763 × 1,588 mm offenbart.

10

Im US-Patent 4,283,307 wird eine Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltende Katalysatorstruktur in Form eines Hohlzylinders beschrieben, deren äußerer Durchmesser 3,969 bis 4,762 mm, deren Höhe 3,969 bis 4,762 mm und deren innerer Durchmesser 0,888 bis  
15 7,925 mm beträgt. Der Durchmesser des inneren Lochs des Hohlzylinders beträgt üblicherweise 30 bis 50% des äußeren Durchmessers, wobei Höhe und äußerer Durchmesser bevorzugt gleich sind. In den Beispielen ist eine Hohlzylinderstruktur mit der Geometrie 3,969 mm × 3,969 mm × 1,587 mm offenbart. Gegenüber 3,969 mm ×  
20 3,969 mm Tabletten mit identischer Aktivkomponente wurde bei Einsatz der Hohlzylinder eine Ausbeutesteigerung an Maleinsäureanhydrid von bis zu 24 rel.-% erhalten.

Das US-Patent 5,168,090 offenbart eine Katalysatorstruktur für  
25 die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, welche mindestens einen geordneten Hohlraum in der äußeren Oberfläche umfaßt, ein geometrisches Volumen  $V_{geo}$  von 30 bis 67% von dem theoretischen Volumen  $V_{overall}$ , das die hohlraumfreie, massive Struktur mit  
30 gleichem Außendurchmesser und gleicher Höhe aufweisen würde und ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  zum geometrischen Volumen  $V_{geo}$  von mindestens 20 cm<sup>-1</sup> aufweist. Die als Vergleichsbeispiel genannten Hohlzylinder besitzen eine Höhe von 4,76, 4,29 sowie 4,14 mm, einen äußeren Durchmesser von jeweils 4,76 mm und  
35 einen inneren Durchmesser von jeweils 1,58 mm.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, einen Katalysator zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen zu fin-  
40 den, welcher leicht herstellbar ist, einen geringen Druckverlust bei ausreichend hoher mechanischer Stabilität besitzt und gegenüber den Katalysatoren nach dem Stand der Technik eine hohe Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators ermöglicht und dabei einen hohen Umsatz, eine hohe Selektivität, eine hohe Ausbeute  
45 und daher eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfasst und eine im wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur aufweist, gefunden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die hohlzylinderförmige Struktur (a) ein Verhältnis der Höhe  $h$  zum Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  von höchstens 1,5 und (b) ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  zum geometrischen Volumen  $V_{geo}$  von mindestens  $2 \text{ mm}^{-1}$  aufweist.

Unter einer im wesentlichen hohlzylinderförmigen Struktur ist eine Struktur zu verstehen, welche im wesentlichen einen Zylinder mit einer zwischen den beiden Deckelflächen hindurchgehenden Öffnung umfaßt. Der Zylinder ist charakterisiert durch zwei im wesentlichen parallele Deckelflächen und einer Mantelfläche, wobei der Querschnitt des Zylinders, d.h. parallel zu den Deckelflächen, im wesentlichen von kreisförmiger Struktur ist. Der Querschnitt der hindurchgehenden Öffnung, d.h. parallel zu den Deckelflächen des Zylinders, ist im wesentlichen ebenfalls von kreisförmiger Struktur. Bevorzugt befindet sich die hindurchgehende Öffnung mittig zu den Deckelflächen, wobei andere räumliche Anordnungen damit nicht ausgeschlossen sind.

Der Begriff "im wesentlichen" weist darauf hin, daß Abweichungen von der Idealgeometrie, wie beispielsweise leichte Deformationen der kreisförmigen Struktur, nicht planparallel ausgerichtete Deckelflächen, abgeplatzte Ecken und Kanten, Oberflächenrauigkeit oder Einkerbungen in der Mantelfläche, den Deckelflächen oder der Innenfläche der hindurchgehenden Bohrung beim erfindungsgemäßen Katalysator mit umfaßt sind. Im Rahmen der Genauigkeit der Tablettierkunst sind kreisförmige Deckelflächen, ein kreisförmiger Querschnitt der hindurchgehenden Bohrung, parallel ausgerichtete Deckelflächen und makroskopisch glatte Oberflächen bevorzugt.

Die im wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur kann beschrieben werden durch einen äußeren Durchmesser  $d_1$ , einer Höhe  $h$  als Abstand der beiden Deckelflächen und einem Durchmesser des inneren Lochs (hindurchgehende Öffnung)  $d_2$ . Bei den drei genannten Größen sind jeweils die gemittelten Werte des Hohlzylinders zu verstehen. Dies gilt insbesondere bei Abweichungen von der Idealgeometrie.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist ein Verhältnis von der Höhe  $h$  zum Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  von höchstens 1,5 auf. Bevorzugt beträgt der Quotient  $h/d_2$  0,5 bis 1,5, besonders bevorzugt 1,0 bis 1,5.

5

Als weitere charakteristische Eigenschaft weist der Katalysator ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  zum geometrischen Volumen  $V_{geo}$  von mindestens  $2 \text{ mm}^{-1}$  auf. Unter der geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  ist die rechnerische Oberfläche aller Außenflächen des Hohlzylinders, inklusive der inneren Mantelfläche der hindurchgehenden Öffnung unter Zugrundelegung der oben genannten Größen  $d_1$ ,  $h$  und  $d_2$  zu verstehen. Unter dem geometrischen Volumen  $V_{geo}$  ist das rechnerische Volumen des Hohlzylinders unter Zugrundelegung der oben genannten Größen  $d_1$ ,  $h$  und  $d_2$  zu verstehen. Bei der Berechnung beider Größen bleiben somit Poren ebenso unberücksichtigt wie etwa Einkerbungen oder Rauigkeiten der Außenflächen. Bevorzugt beträgt der Quotient  $A_{geo}/V_{geo}$  2 bis  $3 \text{ mm}^{-1}$ , besonders bevorzugt 2 bis  $2,5 \text{ mm}^{-1}$ .

20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Katalysator zusätzlich charakterisiert durch das Verhältnis des geometrischen Volumens  $V_{geo}$  der hohlzylinderförmigen Struktur zum theoretischen Volumen  $V_{overall}$  eines entsprechenden Vollzylinders mit gleicher Höhe  $h$  und gleichem äußeren Durchmesser  $d_1$ , welches  
25 höchstens 0,85 beträgt. Das theoretische Volumen  $V_{overall}$  eines entsprechenden Vollzylinders mit gleicher Höhe  $h$  und gleichem äußeren Durchmesser  $d_1$  ist dabei ebenfalls rechnerisch unter Zugrundelegung der oben genannten Größen  $d_1$  und  $h$  zu ermitteln. Besonders bevorzugt beträgt der Quotient  $V_{geo}/V_{overall}$  0,3 bis 0,85, ganz  
30 besonders bevorzugt 0,6 bis 0,85, insbesondere 0,7 bis 0,85.

Der äußere Durchmesser  $d_1$  des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt bevorzugt 3 bis 10 mm, besonders bevorzugt 4 bis 8 mm, ganz besonders bevorzugt 5 bis 6 mm. Die Höhe  $h$  beträgt bevorzugt 1  
35 bis 10 mm, besonders bevorzugt 2 bis 6 mm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 mm. Der Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  beträgt bevorzugt 1 bis 8 mm, besonders bevorzugt 2 bis 6 mm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 mm.

40 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren umfassen als katalytisch aktive Masse eine sauerstoffhaltige Vanadium-Phosphor-Verbindung oder Gemische solcher Verbindungen. Geeignete Aktivmassen sind beispielsweise in den Patentschriften US 5,275,996, US 5,641,722, US 5,137,860, US 5,095,125 oder US 4,933,312 beschrieben.

45

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können des weiteren sogenannte Promotoren enthalten. Als geeignete Promotoren sind die Elemente der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems sowie deren Verbindungen genannt. Geeignete Promotoren sind beispielsweise in 5 den Offenlegungsschriften WO 97/12674 und WO 95/26817 sowie in den Patenten US 5,137,860, US 5,296,436, US 5,158,923 und US 4,795,818 beschrieben. Bevorzugt werden als Promotoren Verbindungen der Elemente Kobalt, Molybdän, Eisen, Zink, Hafnium, Zirkon, Lithium, Titan, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Bor, Silicium, Antimon, Zinn, Niob und Wismut, besonders bevorzugt Molybdän, Eisen, Zink, Antimon, Wismut, Lithium. Die promotierten erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere Promotoren enthalten. Der Gehalt an Promotoren beträgt in Summe im fertigen Katalysator im allgemeinen nicht mehr als etwa 5 Gew.-%, 15 jeweils als Oxid gerechnet.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch sogenannte Hilfsmittel, wie etwa Tablettierhilfsmittel oder Porenbildner enthalten.

20

Tablettierhilfsmittel werden im allgemeinen zugesetzt, wenn die Formgebung der erfindungsgemäßen Katalysatoren über eine Tablettierung erfolgt. Tablettierhilfsmittel sind in der Regel katalytisch inert und verbessern die Tablettiereigenschaften des sogenannten Precursorpulvers, einer Zwischenstufe in der Katalysatorherstellung, beispielsweise durch Erhöhung der Gleit- und Rieselfähigkeit. Als geeignetes und bevorzugtes Tablettierhilfsmittel sei Graphit genannt. Die zugesetzten Tablettierhilfsmittel verbleiben in der Regel im aktivierten Katalysator. Typischerweise 30 liegt der Gehalt an Tablettierhilfsmittel im fertigen Katalysator bei etwa 2 bis 6 Gew.-%.

Porenbildner sind Stoffe, welche zur gezielten Einstellung der Porenstruktur im Makroporenbereich eingesetzt werden. Sie können 35 prinzipiell unabhängig vom Formgebungsverfahren eingesetzt werden. In der Regel handelt es sich um Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Stickstoff enthaltende Verbindungen, welche vor der Formgebung des Katalysator zugesetzt werden und bei der anschließenden Aktivierung des Katalysators unter Sublimation, 40 Zersetzung und/oder Verdampfung zum überwiegenden Teil wieder entfernt werden. Der fertige Katalysator kann dennoch Rückstände oder Zersetzungsprodukte des Porenbildners enthalten.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können die Vanadium, Phosphor 45 und Sauerstoff enthaltende Aktivmasse beispielsweise in reiner, unverdünnter Form als sogenannter "Vollkatalysator" oder verdünnt mit einem bevorzugt oxidischen Trägermaterial als sogenannter

"Mischkatalysator" enthalten. Als geeignete Trägermaterialien für die Mischkatalysatoren seien beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Zirkondioxid, Titandioxid oder Gemische davon genannt. Bevorzugt sind die Voll- und Mischkatalysatoren, besonders bevorzugt die Vollkatalysatoren.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bevorzugt ein Phosphor/Vanadium-Atomverhältnis von 0,9 bis 1,5, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,2 und ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 1,1. Die mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums beträgt bevorzugt +3,9 bis +4,4 und besonders bevorzugt 4,0 bis 4,3. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bevorzugt eine BET-Oberfläche von 10 bis 50 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt von 15 bis 30 m<sup>2</sup>/g. Sie weisen bevorzugt ein Porenvolumen von 0,1 bis 0,5 ml/g und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,3 ml/g auf. Die Schüttdichte der erfindungsgemäßen Katalysatoren beträgt bevorzugt 0,5 bis 1,5 kg/l und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 kg/l.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können beispielsweise wie in den Patentschriften US 5,275,996 und US 5,641,722 oder der Offenlegungsschrift WO 97/12674 beschrieben hergestellt werden, wobei selbstverständlich die Formgebung in die erfindungsgemäße hohlzylinderförmige Struktur erfolgt. Die Formgebung erfolgt bevorzugt durch Tablettierung.

25

Die wesentlichen Schritte der bevorzugten Katalysatorherstellung unter Bildung eines sogenannten Precursorpulvers, Formgebung und anschließende Aktivierung sind im folgenden erläutert.

30 a) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung (z.B. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel (z.B. Alkohol, wie etwa Isobutanol) in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung (z.B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure) unter Erwärmen. Gegebenenfalls kann diese Stufe in Gegenwart eines dispergierten, pulverförmigen Trägermaterials durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Umsetzung ohne Zusatz von Trägermaterial.

35

40 b) Isolierung des gebildeten Vanadium-, Phosphor-, Sauerstoff enthaltenden Katalysatorprecursors ("VPO-Precursor"), z.B. durch Filtration oder Eindampfung.

45 c) Trocknung des VPO-Precursors, gegebenenfalls beginnende Präformierung durch zusätzliche Wasserabspaltung aus dem VPO-Precursor. Dem getrockneten VPO-Precursor-Pulver kann nun gegebenenfalls pulverförmiges Trägermaterial und/oder ein sogenannter Porenbildner, wie beispielsweise Stearinsäure, Cellu-

lose oder Paraffine untermischt werden. Bevorzugt ist die Weiterverarbeitung ohne Zusatz eines Trägermaterials.

- 5 d) Formgebung durch Überführung in die erfindungsgemäße, im wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur. Die Formgebung erfolgt bevorzugt durch Tablettierung, vorteilhafterweise unter vorheriger Untermischung eines sogenannten Gleitmittels, wie etwa Graphit.
- 10 e) Präformierung des geformten VPO-Precursors durch Erhitzen in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf enthält. Durch geeignete, an das jeweilige Katalysatorsystem angepaßte Kombination von Temperaturen, Behandlungsdauern und Gasat-
- 15 mosphären kann die mechanische und katalytische Eigenschaft des Katalysators beeinflußt werden.

Als weniger bevorzugte Alternative zur Tablettierung sei beispielsweise die Extrusion genannt. Bei dieser Variante teigt man

20 beispielsweise den in (b) erhaltenen VPO-Precursor an, um eine extrusionsfähige Masse zu erhalten. Diese kann dann in die erfindungsgemäße hohlzylinderförmige Struktur extrudiert werden. Nach der Trocknung kann nun die Präformierung analog (e) erfolgen.

25 Es ist auch möglich, zuerst das Pulver wie unter (a) bis (c) und (e) beschrieben zu behandeln und erst anschließend das präformierte Pulver anzuteigen und zu extrudieren. Nach der Extrusion werden die Formkörper getrocknet beziehungsweise erneut getempert.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung des Katalysators gibt man Vanadiumpentoxidpulver  $V_2O_5$  in Isobutanol und versetzt die Mischung mit der für die Einstellung des gewünschten Phosphor/Vanadium-Atomverhältnisses erforderlichen

35 Menge an Phosphorsäure. Anschließend erwärmt man die Mischung, wobei sich unter Reduktion des Vanadiums und der Umsetzung mit der Phosphorsäure der VPO-Katalysator-Precursor bildet. Dieser wird beispielsweise durch Filtration isoliert, gegebenenfalls gewaschen und bei einer Temperatur über  $100^\circ\text{C}$  getrocknet und gegebenenfalls vorformiert. Das erhaltene Precursor-Pulver wird nun mit

40 einem Gleitmittel, bevorzugt Graphit, und gegebenenfalls einem Porenbildner, beispielsweise Stearinsäure, vermischt und durch Tablettierung in die hohlzylinderförmige Struktur mit den erfindungsgemäßen geometrischen Bedingungen überführt. Die Formkörper

45 werden nun durch Erhitzen in einer Atmosphäre, enthaltend Sauer-

stoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf präformiert.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich durch ihre besondere hohlzylinderförmige Struktur und die besonderen geometrischen Bedingungen aus. Sie sind aus an sich bekannten Aktivmassen leicht herstellbar und besitzen bei ihrem Einsatz in der heterogenkatalytischen Gasphasenoxidation einen geringen Druckverlust bei ausreichend hoher mechanischer Stabilität. Sie besitzen des weiteren, bezogen auf ihr geometrisches Volumen, eine große geometrische Oberfläche, was zu einem entscheidenden Vorteile in der Aktivität und Selektivität führt. Durch die hindurchgehende Öffnung wird des weiteren Aktivmasse eingespart und das Schüttgewicht verringert.

Gegenüber den vorbeschriebenen Geometrien besitzen die erfindungsgemäßen Katalysatoren entscheidende Vorteile, insbesondere gegenüber

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| 20 Tabletten (Vollzylinder):                 | - weniger Aktivmasse       |
|  | - geringeres Schüttgewicht |
|  | - höhere Aktivität         |
| 25   | - höhere Selektivität      |
|  | - geringerer Druckverlust  |
| 30 Hohlzylinder vorbeschriebener Geometrien: | - höhere Aktivität         |
|  | - höhere Selektivität      |
| 35 Trilobes, Tristars:                       | - einfachere Herstellung   |
|  | - höhere Stabilität.       |

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators.

Als Reaktoren werden im allgemeinen Rohrbündelreaktoren eingesetzt. Ein Rohrbündelreaktor besteht wiederum aus mindestens einem Reaktorrohr, welches zur Beheizung und/oder Kühlung von einem

Wärmeträgermedium umgeben ist. Im allgemeinen enthalten die technisch eingesetzten Rohrbündelreaktoren wenige hundert bis mehrere zehntausend parallel-geschaltete Reaktorrohre.

- 5 Die Rohrbündelreaktoren können eine oder mehrere Vorheizzonen enthalten, welche das eintretende Gasgemisch aufheizen. Eine in einem Rohrbündelreaktor integrierte Vorheizzone kann beispielsweise durch mit Inertmaterial gefüllte Reaktorrohre, welche ebenfalls von Wärmeträgermedium umgeben sind, realisiert werden. Als
- 10 Inertmaterial sind prinzipiell alle Formkörper geeignet, welche chemisch inert sind, d.h. keine heterogenkatalytische Reaktion induzieren oder katalysieren, und welche einen maximalen Druckverlust unterhalb des jeweiligen, maximal tolerierbaren, anlagen-spezifischen Wert aufweisen. Geeignet sind beispielsweise oxidi-
- 15 sche Materialien, wie etwa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC oder metallische Materialien, wie etwa Edelstahl. Als Formkörper seien beispielsweise Kugeln, Tabletten, Hohlzylinder, Ringe, Trilobes, Tristars, Wagenräder, Extrudate oder regellos gebrochene Formkörper genannt.
- 20 Als Kohlenwasserstoffe sind im erfindungsgemäßen Verfahren aliphatische und aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, beispielsweise 1,3-Butadien, 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan,  $\text{C}_4$ -Gemisch, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 1-Penten, 2-cis-Penten,
- 25 2-trans-Penten, n-Pentan, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Cyclopenten, Cyclopentan,  $\text{C}_5$ -Gemisch, Hexene, Hexane, Cyclohexan und Benzol. Bevorzugt eingesetzt werden 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, Benzol oder deren Mischungen geeignet. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von n-Butan und n-Butan-hal-
- 30 tigen Gasen und Flüssigkeiten. Das verwendete n-Butan kann beispielsweise aus dem Erdgas, aus Steamcrackern oder FCC-Crackern stammen.

Die Zugabe des Kohlenwasserstoffs erfolgt im allgemeinen mengen-

35 geregelt, d.h. unter stetiger Vorgabe einer definierten Menge pro Zeiteinheit. Der Kohlenwasserstoff kann in flüssiger oder gasförmiger Form dosiert werden. Bevorzugt ist die Dosierung in flüssiger Form mit anschließender Verdampfung vor Eintritt in den Rohrbündelreaktor.

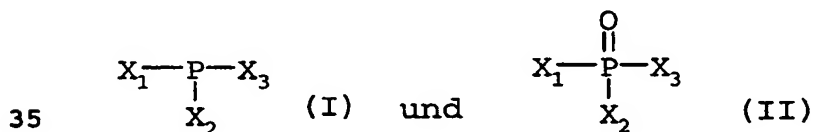
40

Als Oxidationsmittel werden Sauerstoff enthaltende Gase, wie beispielsweise Luft, synthetische Luft, ein mit Sauerstoff angereichertes Gas oder auch sogenannter "reiner", d.h. z.B. aus der Luftzerlegung stammender Sauerstoff eingesetzt. Auch das Sauer-

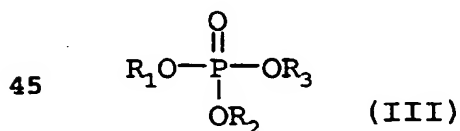
45 stoff-enthaltende Gas wird mengengeregt zugegeben.

Das durch den Rohrbündelreaktor zu leitende Gas enthält im allgemeinen Inertgas. Üblicherweise beträgt der Inertgasanteil zu Beginn 50 bis 95 Vol.-%. Inertgase sind alle Gase, welche nicht direkt zu einer Bildung an Maleinsäureanhydrid beitragen, wie beispielsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, oxygenierte und nicht-oxygenierte Kohlenwasserstoffe mit weniger als vier Kohlenstoffatomen (z.B. Methan, Ethan, Propan, Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure, Propanol, Propionaldehyd, Propionsäure, Acrolein, Crotonaldehyd) und deren Mischungen. Im allgemeinen wird das Inertgas über das Sauerstoff-enhaltende Gas in das System eingebracht. Es ist aber auch möglich, weitere Inertgase separat zuzuführen. Eine Anreicherung mit weiteren Inertgasen, welche beispielsweise aus der Partialoxidation der Kohlenwasserstoffe stammen können, ist über eine partielle Rückführung des gegebenenfalls aufbereiteten Reaktionsaustrags möglich.

Zur Gewährung einer langen Katalysatorstandzeit und weiteren Erhöhung von Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Katalysator-Belastung und Raum/Zeit-Ausbeute wird dem Gas beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eine flüchtige Phosphorverbindung zugeführt. Ihre Konzentration beträgt zu Beginn, d.h. am Reaktoreingang, mindestens 0,2 Volumen-ppm, d.h.  $0,2 \cdot 10^{-6}$  Volumenanteile der flüchtigen Phosphorverbindungen bezogen auf das Gesamtvolumen des Gases am Reaktoreingang. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,2 bis 20 Volumen-ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Volumen-ppm. Als flüchtige Phosphorverbindungen sind all jene Phosphor-enhaltende Verbindungen zu verstehen, welche in der gewünschten Konzentration unter den Einsatzbedingungen gasförmig vorliegen. Beispielsweise seien die allgemeinen Formeln (I) und (II) genannt



wobei  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  und  $\text{X}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ -bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Aryl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkoxy,  $\text{C}_3$ -bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkoxy und  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Aroxy bedeuten. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III)



wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ -bis  $C_6$ -Cycloalkyl und  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl bedeuten. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (III), bei denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl bedeuten, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl. Ganz besonders bevorzugt sind Trimethylphosphat, Triethylphosphat und Tripropylphosphat, insbesondere Triethylphosphat.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 350 bis 480°C durchgeführt. Unter der genannten Temperatur wird die Temperatur der im Rohrbündelreaktor befindlichen Katalysatorschüttung verstanden, welche bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion vorliegen würde.
- 15 Ist diese Temperatur nicht an allen Stellen exakt gleich, so meint der Begriff den Zahlenmittelwert der Temperaturen längs der Reaktionszone. Insbesondere bedeutet dies, daß die wahre, am Katalysator vorliegende Temperatur aufgrund der Exothermie der Oxidationsreaktion auch außerhalb des genannten Bereichs liegen
- 20 kann. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von 380 bis 460°C, besonders bevorzugt 380 bis 430°C durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einem Druck unterhalb von

25 Normaldruck (z.B. bis 0,05 MPa abs) als auch oberhalb von Normaldruck (z.B. bis 10 MPa abs) ausgeübt werden. Darunter ist der in der Rohrbündelreaktor-Einheit vorliegende Druck zu verstehen. Bevorzugt ist ein Druck von 0,1 bis 1 MPa abs, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 MPa abs.

30

- Bezüglich des Einsatzes des erfindungsgemäßen Katalystors im erfindungsgemäßen Verfahren sind verschiedene Varianten möglich. Im einfachsten Fall wird der Rohrbündelreaktor mit der gleichen Katalysatorschüttung befüllt. Unter Katalysatorschüttung ist Katalysatormaterial zu verstehen, welches pro Volumeneinheit im Mittel die gleiche Zusammensetzung und die gleiche Aktivität besitzt. Eine Katalysatorschüttung kann sich zusammensetzen aus dem erfindungsgemäßen Katalysator, einer Mischung aus mindestens einem erfindungsgemäßen Katalysator und weiteren erfindungsgemäßen
- 35 und/oder nicht-erfindungsgemäßen Katalysatoren, wobei die Katalysatorschüttung auch mit einem Inertmaterial durchmischt, d.h. "verdünnt" sein kann. In einer anderen Variante werden zwei oder mehr als zwei aufeinanderfolgende Katalysatorschüttungen im Rohrbündelreaktor eingesetzt. Es ist somit beispielsweise möglich und
- 40 gegebenenfalls vorteilhaft, in der Nähe des Reaktoreingangs eine weniger aktive Katalysatorschüttung einzusetzen und in Durchlei-

tungsrichtung dahinter, eine aktivere Katalysatorschüttung zu verwenden.

Das erfindungsgemäßen Verfahren kann in zwei bevorzugten Verfahrensvarianten, der Variante mit "geradem Durchgang" und der Variante mit "Rückführung" durchgeführt werden.

a) "gerader Durchgang"

10 Die Verfahrensvariante des "geraden Durchgangs" ist dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 75 bis 95% beträgt und man aus dem Reaktoraus-  
15 trag Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt, wobei das durch den Reaktor geleitete Reaktionsgas, insbesondere die nicht-umgesetzten Kohlenwasserstoffe, keiner direkten Rückführung zugeführt wird/werden. Bevorzugt beträgt der Gesamtumsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 80 bis 90%. Der verbleibende Reststrom, welcher Inertgase, nicht-umgesetzte Kohlenwasserstoffe sowie gegebenenfalls weitere, nicht-abgetrennte Komponenten enthält, wird im allgemeinen aus der Anlage ausgeschleust.

25 Die Konzentration an Kohlenwasserstoffen beträgt zu Beginn, d.h. am Reaktoreingang, bevorzugt 1,0 bis 4,0 vol.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 3,0 vol.-%. Die Konzentration an Sauerstoff beträgt zu Beginn bevorzugt 5 bis 50 vol.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 vol.-%. Die Herkunft des eingesetzten Sauerstoffs ist für das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell unbedeutend, sofern keine schädlichen Verunreinigungen zugegen sind. Aus einfachen technischen Erwägungen ist als Sauerstoffquelle Luft bevorzugt. Diese kann im einfachsten Fall direkt oder bevorzugt nach einer Partikelreinigung eingesetzt werden. Eine Anreicherung von Sauerstoff, beispielsweise durch Luftverflüssigung und anschließender Destillation oder Druckwechseladsorption, ist prinzipiell möglich.

40 Die Belastung des Katalysators mit Kohlenwasserstoffen beträgt im allgemeinen mindestens 20 Nl/l.h, bevorzugt mindestens 30 Nl/l.h, besonders bevorzugt mindestens 35 Nl/l.h.

45 Die Abtrennung von Maleinsäureanhydrid kann beispielsweise durch Absorption in einem geeigneten Absorptionsmittel erfolgen. Geeignete Absorptionsmittel sind beispielsweise Wasser oder organische Flüssigkeiten. Bei Absorption in Wasser wird Maleinsäureanhydrid zu Maleinsäure hydratisiert. Bevorzugt

ist die Absorption in einem organischen Lösungsmittel. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise die in WO 97/43242 genannten hochsiedenden Lösungsmittel, wie Tri-kresylphosphat, Dibutylmaleat, hochmolekulares Wachs, aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt über 140°C oder Di-C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alkylphthalate, wie etwa Dibutylphthalat. In den genannten Lösungsmitteln werden im allgemeinen auch oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte absorbiert. Die Absorption kann beispielsweise bei einer Temperatur von 60 bis 160°C und einem Druck von 0,1 bis 0,5 MPa abs oder darüber durchgeführt werden. Geeignete Verfahrensweisen sind etwa die Durchleitung des gasförmigen, gegebenenfalls abgekühlten Reaktorausstrags durch einen mit Absorptionsflüssigkeit gefüllten Behälter oder das Versprühen der Absorptionsflüssigkeit im Gasstrom. Entsprechende Methoden zum Auswaschen von Gasströmen sind dem Fachmann bekannt.

b) "Rückführung"

Die Verfahrensvariante der "Rückführung" ist dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 30 bis 60% beträgt, man aus dem Reaktorausstrag Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt und mindestens einen Teil des verbleibenden Stromes oder wenigstens einen Teil der nicht-umgesetzten, gegebenenfalls abgetrennten Kohlenwasserstoffe in die Reaktionszone rückführt. Bevorzugt beträgt der Gesamtumsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 40 bis 50%.

Die Konzentration an Kohlenwasserstoffen beträgt zu Beginn, d.h. am Reaktoreingang, bevorzugt mindestens 2,0 vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 2,5 vol.-%. Die Konzentration an Sauerstoff beträgt zu Beginn bevorzugt 5 bis 60 vol.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 vol.-%. Die Herkunft des eingesetzten Sauerstoffs ist für das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell unbedeutend, sofern keine schädlichen Verunreinigungen zugegen sind. Aus einfachen technischen Erwägungen stammt der eingesetzte Sauerstoff im allgemeinen aus der Luft, wobei üblicherweise eine Anreicherung des Sauerstoffs erfolgt. Sie kann beispielsweise durch Luftverflüssigung und anschließender Destillation oder einer Druckwechseladsorption erfolgen. Bevorzugt wird ein Sauerstoff-enthaltendes Gas mit einer Konzentration an Sauerstoff von 20 bis 100 vol.-% verwendet.

Die Belastung des Katalysators mit Kohlenwasserstoffen beträgt im allgemeinen mindestens 20 Nl/l.h, bevorzugt mindestens 30 Nl/l.h, besonders bevorzugt mindestens 35 Nl/l.h.

- 5 Der integrale Gesamtumsatz an Kohlenwasserstoffen, d.h. der auf die gesamte Anlage bezogene Umsatz, beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren bei der Variante mit "Rückführung" 80 bis 100%, bevorzugt 90 bis 100%.
- 10 Die Abtrennung von Maleinsäureanhydrid kann beispielsweise wie unter (a) beschrieben erfolgen.

Der nach Abtrennung von Maleinsäureanhydrid verbleibende Gasstrom oder wenigstens die darin enthaltenen, nicht-umgesetzten Kohlenwasserstoffe werden bei der Verfahrenvariante mit "Rückführung" 15 mindestens zum Teil zu den Reaktionszonen rückgeführt.

(i) Bei einer Rückführung des Gasstroms ohne Anreicherung der Kohlenwasserstoffe ist es vorteilhaft, einen Teil des Gasstroms 20 aus der Anlage auszuschleusen (sogenannter Purge-Strom), um einer Anreicherung von Verunreinigungen entgegenzusteuern. Der verbleibende Gasstrom kann im allgemeinen zu den Reaktionszonen rückgeführt werden. Die entsprechende Menge an verbrauchtem Kohlenwasserstoff und Sauerstoff wird wie üblich zugefügt.

25 (ii) Um beispielsweise die Menge an rückzuführendem Inertgas zu verringern ist es gegebenenfalls von Vorteil, die enthaltenen Kohlenwasserstoffe anzureichern. Je nach Art der eingesetzten Kohlenwasserstoffe können verschiedene Methoden in Betracht gezogen werden. Beispielsweise seien genannt das Auskondensieren oder 30 die Adsorption an geeigneten Adsorbentien (z.B. auch in Form einer Druckwechsel- oder Temperaturwechseladsorption). So ist etwa zur Anreicherung von n-Butan eine Adsorption an Aktivkohle oder Zeolithe mit anschließender Desorption bei erniedrigtem Druck und/ 35 oder erhöhter Temperatur möglich.

Die beiden beschriebenen Verfahrensvarianten "gerader Durchgang" und "Rückführung" stellen zwei bevorzugte Spezialfälle des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Sie wirken keinesfalls limitierend 40 auf andere mögliche Varianten oder auf die als bevorzugt genannten Verfahrensparameter.

Das gewonnene Maleinsäureanhydrid kann weiterverarbeitet werden zu  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran, 1,4-Butandiol oder Gemischen 45 davon, zum Beispiel durch direkte Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Gasphase, wie in WO 97/43234 beschrieben oder durch

Hydrierung eines Maleinsäurediesters in der Gasphase, wie in WO 97/43242 beschrieben.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid setzt man n-Butan als Ausgangs-Kohlenwasserstoff ein und führt die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation "geraden Durchgang" an dem erfindungsgemäßen Katalysator durch.

- 10 Luft als Sauerstoff- und Inertgas-enthaltendes Gas wird mengen-  
regelt in die Zufuhr-Einheit gegeben. n-Butan wird ebenfalls men-  
gengeregt, jedoch in bevorzugt flüssiger Form über eine Pumpe  
zugeführt und im Gasstrom verdampft. Das Verhältnis zwischen den  
zugeführten Mengen an n-Butan und Sauerstoff wird im allgemeinen  
15 entsprechend der Exothermie der Reaktion und der gewünschten  
Raum/Zeit-Ausbeute eingestellt und ist daher beispielsweise von  
der Art und Menge des Katalysators abhängig. Als weitere Kompo-  
nente wird dem Gasstrom als flüchtige Phosphorverbindung bevor-  
zugt Trialkylphosphat mengengeregt zugegeben. Die flüchtige  
20 Phosphorverbindung kann beispielsweise unverdünnt oder verdünnt  
in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, zugege-  
ben werden. Die erforderliche Menge der Phosphor-Verbindung ist  
von verschiedenen Parametern, beispielsweise der Art und Menge  
des Katalysators oder den Temperaturen und Drücken in der Anlage,  
25 abhängig und für jedes System zu adaptieren.

Der Gasstrom wird zur innigen Durchmischung durch einen stati-  
schen Mischer und zur Aufheizung durch einen Wärmetauscher gelei-  
tet. Der durchmischte und vorgeheizte Gasstrom wird nun zum Rohr-  
30 bündelreaktor geleitet, in dem sich der erfindungsgemäße Kataly-  
sator befindet. Der Rohrbündelreaktor wird durch einen Salz-  
schmelzen-Kreislauf temperiert. Die Temperatur wird derart einge-  
stellt, daß bevorzugt ein Umsatz pro Reaktordurchgang von 75 bis  
90% erreicht wird.

35

Der aus dem Rohrbündelreaktor stammende Produktgasstrom wird in  
einem Wärmetauscher heruntergekühlt und der Einheit zur Abtren-  
nung des Maleinsäureanhydrids zugeführt. Die Einheit enthält in  
der bevorzugten Ausführungsform mindestens einen Apparat zur ab-  
40 sorptiven Entfernung des Maleinsäureanhydrids und gegebenenfalls  
der oxygenierten Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte. Geeignete Appa-  
rate sind beispielsweise mit einer Absorptionsflüssigkeit ge-  
füllte Behälter, durch die das heruntergekühlte Austragsgas ge-  
leitet wird oder Apparate, in denen die Absorptionsflüssigkeit in  
45 den Gasstrom eingesprüht wird. Die Maleinsäureanhydrid-haltige  
Lösung wird zur weiteren Verarbeitung oder zur Isolierung des  
Wertprodukts aus der Anlage ausgeschleust. Der verbleibende Gas-

strom wird ebenfalls aus der Anlage ausgeschleust und gegebenenfalls einer Einheit zur Rückgewinnung des nicht-umgesetzten n-Butans zugeführt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ermöglicht eine hohe Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators bei einem hohen Umsatz, einer hohen Selektivität, einer hohen Ausbeute und daher auch einer hohen Raum/Zeit-Ausbeute an Maleinsäureanhydrid.

10

## Definitionen

Die in dieser Schrift verwendeten Größen sind, falls nicht anders erwähnt, wie folgt definiert:

15

$$\text{geometrische Oberfläche } A_{\text{geo}} = \frac{d_1^2 - d_2^2}{2} \pi + (d_1 + d_2) \pi h$$

20

$$\text{geometrisches Volumen } V_{\text{geo}} = \frac{d_1^2 - d_2^2}{4} \pi h$$

$$\text{theoretisches Volumen Vollzylinder } V_{\text{overall}} = \frac{d_1^2}{4} \pi h$$

25

$$\text{Raum/Zeit-Ausbeute} = \frac{n_{\text{Maleinsäureanhydrid}}}{V_{\text{Katalysator}} \cdot t}$$

30

$$\text{Belastung} = \frac{V_{\text{Kohlenwasserstoff}}}{V_{\text{Katalysator}} \cdot t}$$

35

$$\text{Umsatz } U = \frac{n_{\text{KW, Reaktor, ein}} - n_{\text{KW, Reaktor, aus}}}{n_{\text{KW, Reaktor, ein}}}$$

$$\text{Selektivität } S = \frac{n_{\text{MSA, Reaktor, aus}}}{n_{\text{KW, Reaktor, ein}} - n_{\text{KW, Reaktor, aus}}}$$

40

$$\text{Ausbeute } A = U \cdot S$$

45  $d_1$ 

äußerer Durchmesser des Hohlzylinders bzw. Vollzylinders [mm]

	$h$	Höhe des Hohlzylinders bzw. Vollzylinders [mm]
	$d_2$	Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung [mm]
5	$A_{geo}$	geometrische Oberfläche der Formkörper unter Zugrundelegung der geometrischen Größen $d_1$ , $h$ und $d_2$ [mm <sup>2</sup> ]
10	$V_{geo}$	geometrisches Volumen der Formkörper unter Zugrundelegung der geometrischen Größen $d_1$ , $h$ und $d_2$ [mm <sup>3</sup> ]
15	$V_{overall}$	theoretisches Volumen eines entsprechenden Vollzylinders mit Höhe $h$ und äußerem Durchmesser $d_1$ [mm <sup>3</sup> ]
	$m_{Maleinsäureanhydrid}$	Masse an produziertem Maleinsäureanhydrid [g]
20	$V_{Katalysator}$	Schüttvolumen Katalysator, summiert über alle Reaktionszonen [l]
	$t$	Zeiteinheit [h]
25	$V_{Kohlenwasserstoff}$	auf 0°C und 0,1013 MPa normiertes Volumen des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase [Nl] (Rechnerische Größe. Liegt ein Kohlenwasserstoff unter diesen Bedingungen in der Flüssigphase vor, so wird über das ideale Gasgesetz das hypothetische Gasvolumen berechnet.)
30	$U$	Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang
35	$S$	Selektivität bzgl. Maleinsäureanhydrid pro Reaktordurchgang
	$A$	Ausbeute an Maleinsäureanhydrid pro Reaktordurchgang
40	$n_{KW, \text{Reaktor, ein}}$	Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Reaktoreingang [mol/h]
45	$n_{KW, \text{Reaktor, aus}}$	Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Reaktorausgang [mol/h]

	$\dot{n}_{KW}$ , Anlage, ein	Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Eingang der Anlage [mol/h]
5	$\dot{n}_{KW}$ , Anlage, aus	Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Ausgang der Anlage [mol/h]
	$\dot{n}_{MSA}$ , Reaktor, aus	Stoffmengenstrom an Maleinsäureanhydrid am Reaktorausgang [mol/h]
10	$\dot{n}_{MSA}$ , Anlage, aus	Stoffmengenstrom an Maleinsäureanhydrid am Ausgang der Anlage [mol/h]

### Beispiele

#### 15 Katalysatoren A bis F

In einem 240 l Kessel wurden unter Rühren 11,8 kg 100%ige Orthophosphorsäure in 150 l Isobutanol gelöst und anschließend 9,09 kg Vanadumpentoxid zugegeben. Diese Suspension wurde 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Isobutanol gewaschen und bei 150°C im Vakuum bei 8 kPa (80 mbar) getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Pulver 2 Stunden bei 250 bis 300°C in einem Drehrohr behandelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 3 Gew.-% Graphit zugegeben und innig vermischt.

Das Pulver wurde anschließend zu Hohlzylindern mit unterschiedlicher Geometrie tablettiert.

Die Hohlzylinder der verschiedenen Geometrien wurden nach der Formgebung in einem Muffelofen zunächst unter Luft mit 7°C/min auf 250°C und anschließend mit 2°C/min auf 350°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde der Katalysator für 10 Minuten belassen, bevor die Atmosphäre von Luft auf N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1) umgestellt wurde. Unter der N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Atmosphäre (1:1) wurde auf 425°C erhitzt und das System für 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Zum Schluß wurde unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der geometrischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren.

#### Anlage

Die Versuchsanlage war ausgestattet mit einer Zufuhr-Einheit und einem Reaktorrohr. Der Ersatz eines Rohrbündelreaktors durch ein Reaktorrohr ist im Labor- oder Technikumsmaßstab sehr gut möglich, sofern die Abmessungen des Reaktorrohres im Bereich eines

technischen Reaktorrohres liegen. Die Anlage wurde im "geraden Durchgang" betrieben.

Der Kohlenwasserstoff wurde mengengeregtelt in flüssiger Form über eine Pumpe zugegeben. Als Sauerstoff-haltiges Gas wurde Luft mengengeregtelt zugegeben. Triethylphosphat (TEP) wurde ebenfalls mengengeregtelt, gelöst in Wasser, in flüssiger Form zugegeben.

Die Rohrbündelreaktor-Einheit bestand aus einem Rohrbündelreaktor mit einem Reaktorrohr. Die Länge des Reaktorrohrs betrug 6,5 m, der Innendurchmesser 22,3 mm. Innerhalb des Reaktorrohres befand sich in einem Schutzrohr ein Multi-Thermoelement mit 20 Temperaturmeßstellen. Das Reaktorrohr war von einem temperierbaren Wärmeträger-Kreislauf umgeben und wurde von dem Reaktionsgasgemisch von oben nach unten durchströmt. Die oberen 0,3 m des Reaktorrohres waren mit Inertmaterial gefüllt und bildeten die Vorheizzone. Die Reaktionszone enthielt 2,2 l Katalysator. Als Wärmeträgermedium wurde eine Salzschnelze eingesetzt.

Direkt nach der Rohrbündelreaktor-Einheit wurde gasförmiges Produkt entnommen und der gaschromatographischen on-line Analytik zugeführt. Der Hauptstrom des gasförmigen Reaktorausstrags wurde aus der Anlage ausgeschleust.

## Beispiele 1 bis 6

Alle Beispiele wurden mit n-Butan als Kohlenwasserstoff durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

30

Zur Vergleichbarkeit der Versuche wurde über die Salzbadtemperatur  $T_{SB}$  ein Umsatz von etwa 85% eingestellt. Die Versuche zeigen, daß die Vergleichskatalysatoren  $E^*$  und  $F^*$ , welche durch ein  $A_{geo}/V_{geo}$ -Verhältnis von kleiner  $2\text{ mm}^{-1}$  (Vergleichskatalysator  $E^*$ ) beziehungsweise ein  $h/d_2$ -Verhältnis von größer 1,5 (Vergleichskatalysator  $F^*$ ) charakterisiert sind, zu einer deutlich niedrigeren Selektivität, Ausbeute und Raum/Zeit-Ausbeute führen als die erfindungsgemäßen Katalysatoren A bis D.

40

45

**Tabelle 1: Übersicht der geometrischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren**

Beispiel / Katalysator	d <sub>1</sub> [mm]	h [mm]	d <sub>2</sub> [mm]	A <sub>geo</sub> /V <sub>geo</sub> [mm <sup>-1</sup> ]	h/d <sub>2</sub>	V <sub>geo</sub> /V <sub>overall</sub> I	V <sub>ox.</sub>	BET [m <sup>2</sup> /g]	Dichte [kg/l]
1 / A	5	3	2	2,00	1,5	0,84	4,21	23	0,70
2 / B	5	3	2,5	2,27	1,2	0,75	4,10	23	0,65
3 / C	5	3	3	2,67	1,0	0,64	4,28	20	0,59
4 / D	6	3	3	2,00	1,0	0,75	4,21	n.b.	0,68
5* / E*	8	5	5	1,73*	1,0	0,61	4,13	31	0,52
6* / F*	4	4	1,2	2,18	3,3*	0,84	4,15	21	0,80

\* Vergleichsbeispiel / Vergleichskatalysator n.b.: nicht bestimmt.

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

Vox.	=	mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums
BET	=	BET-Oberfläche
Dichte	=	Schüttdichte

Tabelle 2: Übersicht der geometrischen und katalytischen Eigenschaften der getesteten Katalysatoren

Beispiel / Katalysator	d <sub>1</sub> [mm]	h [mm]	d <sub>2</sub> [mm]	T <sub>SB</sub> [°C]	T <sub>HP</sub> [°C]	Δp [MPa]	Umsatz U [%]	Selektivität S [%]	Ausbeute A [%]	Raum-Zeit- Ausbeute [g/l·h]
1 / A	5	3	2	410	434	0,15	84,9	65,0	55,2	97
2 / B	5	3	2,5	410	434	0,13	85,1	67,3	57,3	100
3 / C	5	3	3	400	429	0,12	85,0	63,4	53,9	94
4 / D	6	3	3	400	429	0,11	85,0	64,8	55,1	96
5* / E*	8	5	5	420	n.b.	0,07	85,4	55,0	47,0	82
6* / F*	4	4	1,2	405	440	0,16	85,1	60,2	51,2	90

\* Vergleichsbeispiel / Vergleichskatalysator n.b.: nicht bestimmt.

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$T_{SB}$  = Temperatur des Salzbad  
 $T_{HP}$  = Temperatur des Heißpunktes (Hotspot)  
 $\Delta p$  = Druckverlust im Reaktor

Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Konzentration an n-Butan = 2,0 Vol.-%  
 GHSV = 2000 NL/l<sub>Katalysator</sub>·h

Druck = 0,2 MPa abs

Konzentration an Triethylphosphat (TEP) = 2 Volumen·ppm

## Patentansprüche

1. Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch  
5 heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasser-  
stoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine kataly-  
tisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor und Sauer-  
stoff umfasst und eine im wesentlichen hohlzylinderförmige  
Struktur aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die hohlzylind-  
10 derförmige Struktur (a) ein Verhältnis der Höhe  $h$  zum Durch-  
messer der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  von höchstens 1,5 und  
(b) ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  zum geo-  
metrischen Volumen  $V_{geo}$  von mindestens  $2 \text{ mm}^{-1}$  aufweist.
- 15 2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  
Verhältnis des geometrischen Volumens  $V_{geo}$  der hohlzylinder-  
förmigen Struktur zum theoretischen Volumen  $V_{overall}$  eines ent-  
sprechenden Vollzylinders mit gleicher Höhe  $h$  und gleichem  
äußeren Durchmesser  $d_1$  höchstens 0,85 beträgt.
- 20 3. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß der äußere Durchmesser  $d_1$  3 bis 10 mm, die Höhe  $h$  1  
bis 10 mm und der Durchmesser der inneren Öffnung  $d_2$  1 bis  
8 mm beträgt.
- 25 4. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß das Phosphor/Vanadium-Atomverhältnis 0,9 bis 1,5,  
die mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums +3,9 bis +4,4, die  
BET-Oberfläche 10 bis  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , das Porenvolumen 0,1 bis  
30 0,5 ml/g und die Schüttdichte 0,5 bis  $1,5 \text{ kg/l}$  beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch hete-  
rogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs  
mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthal-  
35 tenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysa-  
tor gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation in einem Rohr-  
40 bündelreaktor bei einer Temperatur von 350 bis  $480^\circ\text{C}$  und ei-  
nem Druck von 0,1 bis 1,0 MPa abs durchführt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 6, dadurch gekennzeich-  
net, daß man als Kohlenwasserstoff n-Butan einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung durchführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02492

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J27/198 C07C51/215 C07C51/25 C07C57/145

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 795 818 A (BECKER MITCHELL ET AL) 3 January 1989 (1989-01-03) cited in the application the whole document ---	1-8
X	US 4 283 307 A (BARONE BRUNO J ET AL) 11 August 1981 (1981-08-11) cited in the application the whole document ---	1-7
A	US 5 168 090 A (EBNER JERRY R ET AL) 1 December 1992 (1992-12-01) cited in the application the whole document -----	1-8

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 2001

Date of mailing of the international search report

18/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02492

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4795818 A	03-01-1989	BR 8504134 A	17-06-1986
		CA 1259622 A	19-09-1989
		DE 3581458 D	28-02-1991
		EP 0174173 A	12-03-1986
		IN 164007 A	24-12-1988
		JP 61076471 A	18-04-1986
		MX 173124 B	01-02-1994
		RO 92271 A	31-08-1987
		YU 138985 A	31-10-1987
US 4283307 A	11-08-1981	CA 1154423 A	27-09-1983
		DE 3118835 A	15-04-1982
		FR 2483255 A	04-12-1981
		GB 2079171 A,B	20-01-1982
		IT 1170996 B	03-06-1987
		JP 1592213 C	14-12-1990
		JP 2005461 B	02-02-1990
		JP 57024643 A	09-02-1982
US 5168090 A	01-12-1992	AT 125467 T	15-08-1995
		AU 649748 B	02-06-1994
		AU 8859591 A	28-04-1992
		BR 9106947 A	17-08-1993
		CA 2091767 A	05-04-1992
		CN 1061352 A,B	27-05-1992
		CZ 9300551 A	19-01-1994
		DE 69111612 D	31-08-1995
		DE 69111612 T	25-01-1996
		EP 0552287 A	28-07-1993
		ES 2046157 T	01-02-1994
		HR 920509 A	31-08-1994
		HU 63973 A	29-11-1993
		JP 6501645 T	24-02-1994
		MX 9101444 A	05-06-1992
		NZ 240082 A	26-05-1993
		WO 9205870 A	16-04-1992
		ZA 9107924 A	28-10-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02492

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J27/198 C07C51/215 C07C51/25 C07C57/145

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 795 818 A (BECKER MITCHELL ET AL) 3. Januar 1989 (1989-01-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8
X	US 4 283 307 A (BARONE BRUNO J ET AL) 11. August 1981 (1981-08-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-7
A	US 5 168 090 A (EBNER JERRY R ET AL) 1. Dezember 1992 (1992-12-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02492

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4795818 A	03-01-1989	BR 8504134 A	17-06-1986
		CA 1259622 A	19-09-1989
		DE 3581458 D	28-02-1991
		EP 0174173 A	12-03-1986
		IN 164007 A	24-12-1988
		JP 61076471 A	18-04-1986
		MX 173124 B	01-02-1994
		RO 92271 A	31-08-1987
		YU 138985 A	31-10-1987
US 4283307 A	11-08-1981	CA 1154423 A	27-09-1983
		DE 3118835 A	15-04-1982
		FR 2483255 A	04-12-1981
		GB 2079171 A, B	20-01-1982
		IT 1170996 B	03-06-1987
		JP 1592213 C	14-12-1990
		JP 2005461 B	02-02-1990
		JP 57024643 A	09-02-1982
US 5168090 A	01-12-1992	AT 125467 T	15-08-1995
		AU 649748 B	02-06-1994
		AU 8859591 A	28-04-1992
		BR 9106947 A	17-08-1993
		CA 2091767 A	05-04-1992
		CN 1061352 A, B	27-05-1992
		CZ 9300551 A	19-01-1994
		DE 69111612 D	31-08-1995
		DE 69111612 T	25-01-1996
		EP 0552287 A	28-07-1993
		ES 2046157 T	01-02-1994
		HR 920509 A	31-08-1994
		HU 63973 A	29-11-1993
		JP 6501645 T	24-02-1994
		MX 9101444 A	05-06-1992
		NZ 240082 A	26-05-1993
		WO 9205870 A	16-04-1992
		ZA 9107924 A	28-10-1992